

* AN 1958:69168 CAPLUS
 DN 52:69168
 OREF 52:12412a-c
 TI Methine dyes
 IN v. Freyberg, Hans; Koch, Heinrich
 PA Farbwerke Hoechst A.-G. vorm. Meister Lucius & Bruning
 DT Patent
 LA Unavailable
 NCL 22E
 CC 25 (Dyes and Textiles Chemistry)
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 878539		19530605	DE	

PI DE 878539 19530605 DE
 AB Compds. of the general formula $2,4-X(RR')C_6H_3CHO$, where the sum of carbons of R and R' varies between 7 and 10 and X is H, an alkyl group or halogen, are condensed with compds. contg. active Me or methylene groups. Thus, Et cyanoacetate 114 and p-(butylisobutylamino)benzaldehyde, b1.7 177-9°, 235 in alc. 400 are heated with piperidine 0.4 part for several hrs. After distn. of the alc., brown-yellow crystals, m. 51-3°, are obtained which dye cellulose acetate greenish yellow. Me cyanoacetate 100, p-(methyl-isoheptylamino)benzaldehyde, b1.4 175-80°, 235 in MeOH 400 and piperidine 0.4 part yield a green-yellow dye. Similarly, malononitrile 66 and p-(methylisooctylamino)benzaldehyde, b2.5 187-94°, 247 yield a yellow dye; and N-methyloxindole 147 and p-(methylisooctylamino)benzaldehyde 247 parts a reddish yellow dye. 1,3,3-Trimethyl-2-methyleneindoline 173 and 4-(isooctyl-2-chloroethylamino)-o-tolualdehyde 310 in AcOH 750 parts are heated to 70-80°, added to concd. HCl, and salted out to give bronze-colored scales. 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methyleneindoline 203 and 4-(ethylisoamylamino)-o-tolualdehyde, b3.5 177-80°, 234 parts yield a red dye. 1,3,3-Trimethyl-2-methyleneindoline 173 and 4-(methylisoheptylamino)-2-chlorobenzaldehyde, b3 190-6°, 269 parts give a bluish red dye.

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGEL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
5. JUNI 1953

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 878 539
KLASSE 22: GRUPPE 3
F 3760 IV 2 / 226

Dr. Hans von Freyberg, Frankfurt/M.-Nied und
Dr. Heinrich Koch, Frankfurt/M.-Höchst
sind als Erfinder genannt worden

Farbwerke Hoechst, vormals Meister Luchs & Brüning,
Frankfurt/M.-Höchst

Verfahren zur Herstellung von Methinfarbstoffen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 16. August 1950 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1946 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 53)

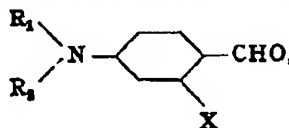
Patentanmeldung bekanntgemacht am 28. August 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 10. April 1953

Es ist bekannt, Methinfarbstoffe durch Kondensation von p-Dialkylaminobenzaldehyden mit Verbindungen herzustellen, die reaktionsfähige Methyl- oder Methylengruppen enthalten, wie z. B. Cyansäureester, 5 Cyansäureamide, Malonitril, Indolin, Methyloryndol, α -Alkylpyridin u. a. Die erhaltenen Farbstoffe eignen sich zum Färben von Celluloseestern und -äthern, beispielsweise Acetatsäure.

Es wurde nun gefunden, daß man zu wertvollen 10 Methinfarbstoffen gelangt, wenn man Verbindungen mit reaktionsfähigen Methyl- oder Methylengruppen mit solchen p-Dialkylaminobenzaldehyden umsetzt, in denen die Summe der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen 7 bis 10 beträgt.

Zur Umsetzung geeignet sind z. B. p-Aminobenz- 15 aldehyde von folgender allgemeiner Formel



worin R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene Alkylreste 20 normaler oder verzweigter Ketten sind, bei denen die Summe der Kohlenstoffatome dieser Alkylreste zusammen mindestens 7 beträgt, aber 10 nicht überschreitet, und worin X Wasserstoff, Alkyl oder Halogen 25 bedeuten kann.

2

Die neuen Farbstoffe zeichnen sich durch ein sehr gutes Ziehvermögen, sehr gute Wasser- und Waschechtheit und sehr gute Lichtechtheit aus. So übertrifft der Farbstoff aus N-Butyl-*i*-butyl-aminobenzaldehyd und Cyanessigsäureäthylester den bekannten Farbstoff aus Dimethylaminobenzaldehyd mit Cyanessigsäureäthylester in der Wasserechtheit. Ferner sind die neuen Farbstoffe den durch Kondensieren von Di-alkylaminobenzaldehyden, bei denen die Summe der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen 6 beträgt, mit Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylengruppe erhältlichen Methinfarbstoffen im Ziehvermögen, auf Acetatseide und teilweise auch in der Schweiß- und Lichtechtheit erheblich überlegen.

Die neuen Farbstoffe eignen sich auch zum Färben vorgebeizter, z. B. tannierter Baumwolle und können zum Teil mit komplexen Phosphor-Wolfram-Säuren in Farblacke von guten Echtheitseigenschaften übergeführt werden.

Beispiel 1

114 Gewichtsteile Cyanessigsäureäthylester werden mit 235 Gewichtsteilen N-Butyl-*i*-isobutyl-aminobenzaldehyd vom Kp_{1,1} 177 bis 179° (erhältlich durch Umsetzung von N-Butyl-*i*-isobutylanilin mit Methylformanilid und Phosphororychlorid nach bekanntem Verfahren) in 400 Gewichtsteilen Alkohol unter Zusatz von 0,4 Gewichtsteilen Piperidin mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Der Alkohol wird dann abdestilliert, und nach einiger Zeit kristallisiert der Farbstoff in braungelben Kristalldrusen. F. 51 bis 53°. Der Farbstoff färbt Celluloseester und -äther in sehr klaren grünstichig gelben Tönen. Er besitzt ein hervorragendes Ziehvermögen auf Acetatseide, sehr gute Naßechtheiten und sehr gute Lichtechtheit.

Das N-Butyl-*i*-isobutylanilin kann auf bekannte Weise hergestellt werden (vgl. Chemisches Centralblatt 1926, II, S. 391; Berichte der Deutschen Chem. Ges. 59, S. 1202 ff.). Kp_{1,1} 142°.

Beispiel 2

100 Gewichtsteile Cyanessigsäuremethylester werden mit 235 Gewichtsteilen N-Methyl-*iso*heptyl-aminobenzaldehyd vom Kp_{1,4} 175 bis 180°, erhältlich analog Beispiel 1, in 400 Gewichtsteilen Methanol unter Zusatz von 0,4 Gewichtsteilen Piperidin mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Farbstoffbildung wird mit Wasserdampf destilliert, bis das Methanol und Piperidin abgetrieben sind. Der im Wasser unlösliche Farbstoff wird abgetrennt. Er färbt Celluloseester und -äther in sehr klaren grünstichig gelben Tönen, besitzt ein hervorragendes Ziehvermögen und sehr gute Echtheiten.

Die zur Herstellung des Aldehyds benötigte Base wurde nach bekanntem Verfahren aus *iso*heptyl-alkohol, Anilin und Salzsäure und Methylieren des entstandenen Mono-*iso*heptylanilins hergestellt. Kp_{1,7} 120°.

Beispiel 3

66 Gewichtsteile Malonitril werden mit 247 Gewichtsteilen N-Methyl-*iso*octyl-aminobenzaldehyd

Kp_{1,4} 187 bis 194°, Herstellung analog Beispiel 1, in 300 Gewichtsteilen Alkohol unter Zusatz von 0,3 Gewichtsteilen Piperidin mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Farbstoffbildung wird mit Wasserdampf destilliert, bis Alkohol und Piperidin übergegangen sind. Der Farbstoff wird abgesaugt. Er zieht sehr gut auf Celluloseester und -äther in leuchtend gelben Tönen und besitzt sehr gute Echtheiten.

Das zur Herstellung des Aldehyds benötigte Methyl-*iso*octyl-anilin wurde nach bekanntem Verfahren aus Methylanilin und *iso*octylbromid hergestellt. Kp_{1,3} 112 bis 114°.

Beispiel 4

147 Gewichtsteile N-Methylloxindol werden mit 247 Gewichtsteilen N-Methyl-*iso*octyl-aminobenzaldehyd in 500 Gewichtsteilen Alkohol unter Zusatz von 0,5 Gewichtsteilen Piperidin mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Farbstoffbildung wird der Alkohol abdestilliert. Der Farbstoff scheidet sich kristallin ab. Er zieht sehr gut auf Celluloseester und -äther in rotstichig gelben Tönen und zeichnet sich durch hervorragende Naßechtheiten aus.

Beispiel 5

173 Gewichtsteile 1, 3, 3-Trimethyl-2-methylenindolin und 310 Gewichtsteile N-*iso*octyl- β -chloräthyl-amino-o-tolylaldehyd (nicht destillierbares gelbes Öl, Herstellung analog Beispiel 1) werden in 750 Gewichtsteilen Eisessig mehrere Stunden auf 70 bis 80° erhitzt. Nach beendeter Farbstoffbildung wird die Farbstofflösung in konzentrierte Salzsäure gegeben und mit Kochsalzlösung angesäuert. Nach dem Trocknen bildet der Farbstoff bronzierende Schuppen. Er färbt Celluloseester und -äther in sehr brillanten rot-violetten Tönen und zeichnet sich besonders durch hervorragende Naßechtheiten aus.

Das zur Herstellung des Aldehyds benötigte *iso*octyl-oxäthyl-m-toluidin wurde nach bekanntem Verfahren aus m-Toluidin und *iso*octylbromid und Behandlung des entstandenen Mono-*iso*octyl-m-toluidin mit Äthylenoxyd unter Druck hergestellt. Kp₁ 157 bis 165°.

Beispiel 6

203 Gewichtsteile 5-Methoxy-1, 3, 3-trimethyl-2-methylenindolin und 234 Gewichtsteile N-Äthyl-*iso*-amylamino-o-tolylaldehyd vom Kp_{1,3} 177 bis 180°, Herstellung analog Beispiel 1, werden in 700 Gewichtsteilen Eisessig mehrere Stunden auf 70 bis 80° erhitzt. Nachdem die Farbstoffbildung beendet ist, wird die Farbstofflösung in starke Salzsäure gegeben und mit Kochsalzlösung ausgesalzen. Nach dem Trocknen fällt der Farbstoff als bronzierendes Harz an, das sich leicht in Wasser löst und sehr gut auf Celluloseester und -äther mit rotvioletter Farbe zieht. Der Farbstoff zeichnet sich durch hervorragende Naßechtheiten und sehr gute Lichtechtheit aus.

Die zur Herstellung des Aldehyds benötigte Base wurde aus Äthyl-m-toluidin und *iso*amylbromid nach bekanntem Verfahren hergestellt. Kp_{1,3} 134°.

Beispiel 7

- 173 Gewichtsteile 1, 3, 3-Trimethyl-2-methylenindolin und 269 Gewichtsteile N-Methyl-isoheptyl-amino-o-chlorbenzaldehyd vom Kp., 190 bis 196°, Herstellung analog Beispiel 1, werden in 900 Gewichtsteilen Eisessig auf 70 bis 80° erhitzt, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Dann wird die Farbstofflösung in starke Phosphorsäure gegeben und mit saurem Natriumphosphat ausgesalzen. Nach dem Trocknen bildet der Farbstoff ein bronzeglänzendes Harz, das leicht wasserlöslich ist und Celluloseester und -äther in einem bläulichen Rot von sehr guten Naßeigenschaften färbt.

Die zur Herstellung des Aldehyds benötigte Base wurde nach bekanntem Verfahren aus m-Chloranilin, Isoheptylalkohol und Salzsäure und Methylieren des entstandenen Monoisoheptyl-m-chloranilins hergestellt. Kp., 145 bis 150°.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Methinfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Dialkylaminobenzaldehyde, bei denen die Summe der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen 7 bis 10 beträgt, mit Verbindungen mit reaktionsfähigen Methyl- oder Methylengruppen umsetzt.